⑩ 日本国特許庁 (JP)

@特許出願公開

# @公開特許公報(A)

昭59-195658

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>G 03 G 5/06H 01 L 31/08

職別記号 101 庁内整理番号 7124—2H 7216—5F 砂公開 昭和59年(1984)11月6日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 9 頁)

## 69電子写真用感光体

邻特

質 超58-69201

公出

爾 昭58(1983)4月21日

⑩発 明 者

者 所司正幸

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

勿出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中陽込1丁目3番

6号

四代 理 人 弁理士 小松秀岳

## 明明問

1. 発閉の名称

吊子写真用感光线

2. 特許請求の範囲

1. 準電視受好体上に下記一般式(I)で表されるスチルベン化合物の少なくとも1つを有効成分として含有可る磁光器を育することを 、特徴とする概子写真用感光体。

X CH=CH+ Ar -- (1) (式中Xはハロゲン原子、Ar は取扱もしくは

担置後のナフチル袋、または ─<mark>⊘</mark> 【ただし Riは水素、アルキル器、アルコキシ筋、ハ

ロゲン原子または一N^^で表わされる個換 Ra

アミノ語(式中R z およびR y はアルキル基、 度換もしくは無限機のアラルキル種、または 諸扱もしくは無限機のアリール器)を示し、 n は 1 、 2 または 3 の整数であり、n が 2 または 3 のときは R 」は同一の基でも異なるなでもよい 1 、n は 1 または 2 の数数を示す。 }

# 3. 発明の詳細な説明

## 技術分聲

本発明は電子写真用感光体に関し、 詳しくは 級光器中に特定のスチルベン化合物を含有させ な電子写真自感光体に関する。

# 经来技術

 88.

このような電子写真法において選択はに選求される基本的な特性としては、UD時所で適当な電放に帯電できること、DD解所において電荷の途散が少ないこと、DD光質別によってすみやかに電荷を流散せしめうることなどがあげられる。

近年、これら旗隊物質の欠点を排除するため

にいるいろな有機能質を用いた電子写真用感光 体が処異され、実用に供されているものもある。 倒えば、ポリーN-ピニルカルパゾールと 2. 4.7ートリニトロフルオシンー 8ーオンとから なる感光体(美国特群第 3484237月的超增长配 戦)、ポリーNービニルカルパソールをピリリ クム塩素色素で坩圾してなる母光体(特公園48 -25658号公根に記載)、有数額料を主収分とす **る鹽光体(特務昭47-37543月公銀に記載)、染** 料と樹脂とからなる共扁蟾体を主成分とする磁 光体(特配服47-10735月公銀に記載)などであ る。これらの怒光体は優れた特性を有しており 実用的にも価値が高いと思われるものであるが、 程子写真はにおいて、感光伝に対するいろいろ な疑案を考慮すると、まだこれらの要求を十分 に満足するものが得られていないのが安根であ

だが、これまでに挙げた想法体は、いずれも 目的により又は製作方弦により追いはあるが、 一般的にいって優れた光準関性物質を使用する

本発明の目的は、先に述べた健康の感光体の もつ疑々の欠点を解消し、選手軍員法において 要求される条件を十分満足しうる選光体を提供 することにある。本発明の他の目的は、製造が 容易でかつ比較的安価に行なえ、高久性にも優 れた電子写真用感光体を提供することにある。 機 成

本籍明者は、多くの光導唱を勃然についての 研究、検討を行なった結果、下記一般式(1)

X + C H = C H > n A r ~ ( I ) ( 我中 X は ハロゲン原子、A r は 取換もしくは ( 代 <sub>1</sub> ) - n 短 限 換 の ナフザル 集、 ま た は 一 ( た だ し R <sub>1</sub> は 水 聚、 アル キ ル 替、 アル コ キ シ 登、 ハ

ログン原子、または一N で扱わされる質

投アミノ思(式中R、及びR。はアルキル里、 登扱もしくは無理路のアラルキル誌、または 資拠もしくは無配換のアリール語)を深し、 まは1、2または3の盤数であり、9 が2ま たは3のときはR」は同一の品でも異なる草 でもよいし、Dは1または2の整弦を示す。) で扱わされるスチルベン化合物が電子写真用感 光珠の光準躍性物質として有効に飾らくことを 見出した。ここで、A1のナフチル科における 環後番としては、アルキル基、アルコキジ数、 ハロゲン原子、選換アミノ基などが、またRi またはR;におりるアラルキル甚またはアリー **ル战における数後進としてはアルキル暴、アル** コキシ茲、チオアルコキシ髭、テオフェニル祭、 ハロゲン原子、ラアルキルアミノ苺、ヒドロキ シ甚、カルボキシ許またはそのエステル、アシ んひ、アリールオキシ袋、アラルキルオキシ墨、 トリハロメチル基、ニトロ鉄、シアノ基などが 挙げられる。更にまた、このスチルベン金合物 は、鉄延から明らかなように、いろいろの材料

# 海南哈59-195658 (3)

と創合わされることによって予測しえない効果 を有する感光体を作成しうることをも見出した。 本発眼はこうした知見に基づいて完成されたも のである。

即ち、水発院は砂宿住支持休上に砂光圏を設けた到子写民用級光休において、前民駅光路中に上記の一段式(I)で表わされるスチルベン化合物が含有されていることを管法とするものである。

本発明で用いられる首記一般式 (・1) で示されるスチルペン化合物は、下記一般式 ( I )

 【気中X は前配一般式(1)と同じ、Yは ーP® ←(○)),7 ® (ここと/ ® はハログ ンイオンを示す)で扱わされるトリノュール ホスホニの人もでは一Pの (OR), (ここ でRは低級アルキル類を示す)で表わされる ジアルキル亜微線感である]

で表わされるフェニル就遊体と下記一般式(T) OHC+CH~CH+tAr……(I) [式中Acは一数式(I)と同じ、tはOまた は1である。] で扱わされるアルデヒド化合物とを反応させる

こうしてほられる一般式(I)で表わされる スチルベンを合物の具体細を以下表一1に例示

ことにより得ることができる。

製造の一般を異性的に示すと下記の通りである。

## 製造別1

4-クロルベンジルホスホン酸ジェチル 26.28g( 0.1モル) と4-N, N-ジフェニル アミノベンズアルデヒド 27.3g ( 8.1モル)を N,N-ジメチルホルムアミド 100 0.8 に密路 - し、これに28%ナトリウムメチラートメチルア **ルコール育板27.879( 0.15 モル)を25~30℃** で30分を襲して納下した。据加袋、2時間飲品 でかきまぜを行なった後、反応混合物を永 200 D&で希釈した。折掛した粉束を遊り、水洗し、 乾躁独淡黄色の粉末を排た。双面は37.4g (収 **み98%)であった。そして、酢酸エチルから**資 柿踊して、淡黄色針状粘晶の4~クロルー4~ - N、Nージフェニルアミノスチルベンの統品 を得た。収費は33.01g(収率86.6%)、販点は 164.8~ 165.6でであった。(例示化合物No. 16に知当)

本発明場光体は、上部のようなステルベン化合物の1機又は2種以上を感光器に含有させたものであるが、これらステルベン化合物の密角の仕方によって第1週、第2因あるいは第3回に示したごとくに用いることができる。

第1回における感光性は凝粒性支持体1上にスチルベン化合物、潜感染料および結合類の発酵をおりませられたものの大きりのスチルベン化合物は光神体の生物性として作用した減衰に必要な破神して行動はスチルベン化合物を介しておりないので、可提光で画像を影成する場合のでは、可提光で画像を影成する対象を対して消息をある。

第2日における販光体は、単価性支担体1上に関荷発生物質3をスチルベン化合物と結合剤とからなる電荷振送解係4の中に分散せしめた成光数21が設けられたものである。ここでの

スチルベン化合物は納合剂(又は結合剤及び可 望却とともに強荷競送媒体4を形成し、一方、 電音発生物質3(無線又は有機顕興のような電 **蒴発生物外)が短数温体を発生する。この場合、** 電荷振送媒体4は主として電荷発生物質3が発 生する電荷組体を受入れ、これを憶遊する作用 **を担当している。そして、この感光体にあって** は強荷発生物質とステルベン化合物とが且いた、 主として可説領域において吸収波長領域が延な らないというのが基本的集件である。これは電 前発生物質3に滑削損体を効準よく発生させる ためには電荷発生物質表面まで、光を遜過させ る必要があるからである。一般以(I)で表わ されるスチルベン化色物は可収倒観にほとんど 吸収がなく、一般に同視微風の光線を吸収し、 前間退休を発生する電荷発生物費3と租合やせ た恐合、特に有効に密荷能送物質として働くの がその特徴である。

類3 図における感光体は、改電性支援体1上 に維荷発生物数3 を主体とする維荷発生数5 と、

しくは約50領損%であり、また、額光欝2に 占める恩赐崇拝の張は 0.1~5 前頭%、好まし くは 0.5~3重風%である。遊感晩れとしては、 ブリリアントクリーン、ピクトリアブルーB。 メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、 アシッドパイオレット6Bのようなトリアリー ルメタン気料、ローダミンB、ローダミン6G. ローグミンGエキストラ、エオシンS、エリト ロシン、ローズベンガル、フルオレセインのよ うなキリンテン数料、メチレンブルーのような チアジン発料、シアニンのようなシアニン発表、 2,6- ジフェニル- 4 - { N , N - ジメチルア ミノフェニルトチアピリリウムパークロレート、 ベンゾピリリウム塩(特公郎 48-25658号公報に 記載)などのピリリウム数据などが挙げられる。 なお、これらの趙磁鬼科は単原で用いられても 2種以上が毎月されてもよい。

また、第2別に示した感光体を作製するには、 1 極又は2級以上のスチルベン化合物と結合剤 とを選解した得欲に電荷発生物質3の質粒子を

実際に本発明感光体を作製するには、第1 図に示した曝光体であれば、結合剂を嵌かした 溶液にスチルベン化合物の 1 延艾は 2 極以上を消解し、更にこれに超越数料を却えた液をつくり、これを準距性 実 持 1 上に 虚布し 乾燥して 5 光 雄 2 を形成すればよい。

選光調2の厚さは3~50 μm、好ましくは 5~20 μm が選当である。結光数2に占める ステルベン化合物の器は30~70 原数光射度

分散せしめ、これを専電性支援体1上に増加の 乾燥して感光器2~全形限すればよい。

感光器2、の原さは3~50mm、好ましく は5~20μ0が適当である。総光時2~に占 めるスチルベン化合物の且は10~95乗鹿%、 好ましくは30~90筋母%であり、また、燵 光緒2~に占める保育発生物質3の粒は 0.1~ 50重量免費ましくは1~20質量気である。 電渦発生物質3としては、例えばセレン、セレ ンーテルル、硫化カドミウム、筑化カドミウム ーセレン、αーシリコンなどの漁機領利、有機 頗料としては耐えはシーアイピグメントブルー 25 (カラーインデックス 0 1 21180) 、シーア イピダメントレッド41 ( C l 21200) 、シーア イアシッドレッド52 (C. | 45100) 、シーアイ ペーシックレッド3(C丁 45210)、カルパゾ ール役格を有するアソ頻繁(初聞昭53-05033号 公招に記載)、ジスチリルベンゼン骨格を育す るアソ顔料(特別明 53-133445月公報に記載)、 トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顕称(符

間昭 53-132347谷公銀に記取り、ラベンゾチオ フェン骨格を存するアソ頭材 (特別昭54-21728 **母公務に記載)、オキサジアゾール骨格を有す** るアソ酸料(特開町54-12742号公銀に記載)、 フルオレノン母格を有するアソ朗舞(特別昭54 -22834月公財に記載)、ピススチルベン合格を 有するアゾ町杉(狩錦町54-11733号公報に記載) シスチリルオキッジアソール 合格を有するアゾ 額料(符開船 64-2129指公銀に記載)、ジスチ リルガルパゾール骨格を有するアゾ顛蚪(特闘 昭54-14967月公銀に記載)などのアゾ頭料、例 えばシーアイピグメントプルー16(01 74) 09) などのフタロシアニン系断路、例えばシー アイバットプラウン5 (C) 73419)、シーア イバットダイ(C1 73030) などのインジゴ瓜 妖格、アルゴスカーレットB(パイエル社製)、 インダスレンスカーレットR(パイエル礼製) などのペリレン系顔料などが挙げられる。なお、 これらの雄荷発生物質は単独で用いられても2 様以上が併用されてもよい。

9 0項目を設度である。また、路両座路路4に 占めるスチルベン化合物の最は 1 0 ~ 9 5 重位 %好ましくは 3 0 ~ 9 0 更最 % である。

なお、これらの婚光休製造において、複雑社 支持体1に、アルミニウムなどの金属仮又は金 爲筒、アルミニウムなどの金属を蒸篭したアラ スチックフィルム、あるいは、準電処理を施し 、た妹などが用いられる。また、皓合翎としては、 ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エ ポキシ製質、ポリケトン、ポリカーボネートな どの組合樹脂や、ポリピニルケトン、ポリスチ レン、ボリーNービニルカルパソール、ボリア クリルアミドのようなビニル銭合体などが用い られるが、地称性でかつ後着性のある問題はす べて使用できる。必要により可塑剤が結合剤に 抑えられるが、そうした可塑剤としてはハロゲ ン化パラフィン、ボリ切化ピフェニル、ヴェチ ルナフタリン、シブチルフタレートなどが例示 できる.

更に、以上のようにして得られる販売体には、

電視発生限5の浮さは5 Mm 以下好ましくは2 Mm 以下であり、電荷報送 Mm Am P では3 ~ 5 0 Mm 好ましくは5 ~ 2 0 Mm が適当である。 簡為発生 Mm 5 が であれる ではたタイプのものにあっては、 電視発生 物質 3 の機 整子の電荷発生 Mm 5 に占める 利金は 1 0 ~ 9 6 単数 %、好ましくは 5 0 ~

連絡性支持体と磁光層の間に、必要に応じて複 名盤又はパリヤ間を硬けることができる。これ らの間に用いられる材料としては、ポリアミド、 ニトロセルロース、微化アルミニウムなどであ り、また機能は144以下が好ましい。

本発明の感光体を用いて複写を行なうには、 感光面に帯低、発光を除した後、現像を行ない、 必能によって、版などへ転写を行なう。本発明 の感光体は感度が高く、また可能板に富むなど の優れた利点を有している。

以下に実施例を示す。下記実施例においてSS はすべて重量感である。

### 事纸照1

電荷発生物質としてダイアンプルー(シーアイピグメントプルー25、Ci 21180)76点、ポリエステル問題(パイロン 200、(統)東第 納板製)の2%テトラヒドロンフラン遊放1260部およびテトラヒドロフラン3700部をボールミル中で粉砕混合し、好られた分散液をアルミニウム蒸落したボリエステルベースよりなる遊費

X-2

低 契格 体の アルミニウム 面上 に ドクター アレード 毛用い て 後 布 し、 自然 乾燥 して 原 さ 約 ↑ μ n の 間 荷 発 生 間 を 形 感 し た。

一方、電荷技送物質としてNo. 16のスチルペン化合物 2部、ポリカーボネート機能(パンライト K 1300、(協) 部人型) 2 部およびテトラにドロフラン 1 6 節を混合部解して格数とした後、これを解記館荷発生所上にドクターナレードを弱いて途可し、80℃で 2 分間、ついで105℃で 5 分間党級して保さ約 2 0 4 n の 電荷散送機を形成せしめて研究権 No. 1 を作成した。実施例 2 ~ 25

銀両発生物質および弱荷酸送物類(スチルベン化合物)を装一2に示したものに代えた以外は実施の1とまったく對機にして磁光体No.2~25を作成した。

47.00		amahamatan
泛光体		化特侧送物料
NG.	二 经转换单数书	<b>L</b> G39N6.
1	(C) - K - (C) - (C	16
2	(a) -18 = 18 - (1) - (a) -11 = 18 - (b) - (c) -12 = 18 - (c)	2
3	830 830-(	21
đ	(G)-1403C Cat. (G)-160-160 (G)-1403C Cat. (G)-1403C (G)-	7
5	() 18 P - 2 45 \$2)	15

No.	<b>宣神充生物</b> 與	定品即是物別 化合物No。
	(a) core (a	19
7	8型 剝フタロシアニン	8
8	(B)-NIFOC (AS \$3.00 DOTH) FO COURT-(B)	3
Đ	(G) - h - (D) - (D) - h - h - (D) (G) - h - h - (D) - (D) - h - h - (D) (G) - h - h - (D) - (D) - h - h - (D) (G) - h - h - (D) - (D) - h - h - (D) (G) - h - h - (D) - (D) - h - h - (D) (G) - h - h - (D) - (D) - h - h - (D) (G) - h - h - (D) - (D) - h - h - (D) (G) - h - h - (D) - (D) - h - h - (D) (G) - h - h - (D) - (D) - h - h - (D) (G) - h - h - (D) - (D) - h - h - (D) (G) - h - h - (D) - (D) - h - h - (D) (G) - h - (D) - (D) - h - (D) -	18
10	P - 1	10
11	P · 2	9
12	P 1	25
13	t <sub>2</sub> ~ 5	11
14	₽ · · 1	17
15	1) - 2	30
15	P - 1	29
17	19 - 2	12
18	P - 1	26
19	15 - 2	23
20	Ρ – 1	22

<b>逐光体</b>		可可能达得
No.	<b>麦芳竞生物</b> 剪	。(代報代]
21	P - 2	13
22	P - 1	20
23	P - 2	1
24	P = 1	14
25	P - 2	G

#### F & B 2 6

原さり 300μα のアルミニウム数上に、セレンを存さ約 1 μα に異常議者して電神発生を整理して、次いでNe.5 ステルベン化合物 2 品、ボリエステル別間(デュボン社製ポリエステルアドヒーシブ 48090)3 部およびテトラヒドロフラン 4 5 杉を製合、 溶解して 電響を登せているのの 上ににクタープレードを用いて後 かし、 自動的数位に 後、 被圧下で 物場して であり 1 0 μπ の電荷 磁荷 を形成 せしめて、本発明の 55 光体 Na. 2 8 を 特た。

## 実顧例27

セレンの代りにペリレン系領料

を用いて街両元生歴(但し、祭さは約 0.3 km) を形成し、またスチルベン化合物をNo.5 の代 りにNo.3 4 のものを用いた以外は突旋例 2 6

グステンラング発を感光体表面の競展が 4.5ルックスになるよう質問してその表面電配が V P P の 1 / 2 になるまでの時間 ( 秒 ) を求め、政光間E F 1 / 2 (ルックス・秒 ) を算出した。その
お果を表−3に示す。

また、以上の各感光体を市販の銀子写真複写版を们いて格思せしめた後、原題を介して光原の銀を行なって都電路体を形成せしめ、乾氏現象がを用いて現象し、対られた画像(トナー画像)を登過減上に動電報等し、定符したところ、鮮明な転等画像が得られた。現像剤を飼いた組合も四級に鮮明な転等画像が行られた。

とまったく回接にして脳光体No. 27を作成 した。

#### 灾贿例28

ダイアンブルー(実施切1で用いたものと同じ)1部にテトラヒドロフラン158部を加えた混合物をボールミル中で物品、混合した後、ボリエステル関係(デュボン建智ポリエステルリドヒーシア 49000)18部を抑えて、さらに軽合して得た風光層形成液を、アルミニウム 凝砕ポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて適布し、100℃で30分間乾燥して、水発明の燃光体No、28を作成した。

かくしてつくられた販光体No.1~28について、作気の静物収容数試験装置(KK川口能 関製作所製SP 428型)を用いて一6KV又は +6KVのコロナ放電を20秒回行なって策略 せしめた後、20秒間耐所に放置し、その時の 表回電位VBO(ボルト)を稠定し、ついでタン

表 - 3

感光体	V po	E 1/ 2
No.	(ポルト)	(ルックス・数)
1	-1015	1.0
Ż	-1360	8.6
3	-1219	1.1
4	-1484	1.7
5	-1590	1.3
8	-1015	1.2
7	-1276	2.6
8	- 1670	10.9
9	- 1 3 3 2	3.2
10	-1218	1.3
31	- 1 2 2 8	1.6
12	-1531	2.1
13	- 1 1 7 2	1.1
14	-1025	1.0
15	-1009	0.9
16	- 1 1 2 1	1.0
17	-1285	_1 . 2

# 独国昭59-195658 (9)

18	- 1496	4.2	ð \$ .
19	- 940	1.4	1 … 準電性支持体
20	- 933	1,0	2、2~、2~ 经光路
21	-1323	2.4	3 谜荷拜全街镇
22	- 410	0.9	4 … 饭荷盥送姓 休又 は 何 转接 送 晴
23	- 1503	6.3	5 一 琵 符 先 生 肠
24	-1261	2.1	
25	-1136	1.5	
26	- 1070	2.0	特許出願人 株式会社 リ コ へ
27	- 1228	1.2	代型人 弁遵士 小 絵 舞 选
28	+ 918	1 0	

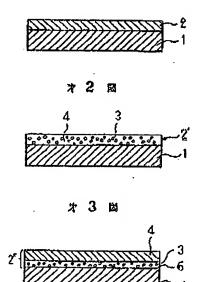
### 劝 鬼

以上述べたように、本務別級光体は、例配一 財式(II)で示されるスチルペン化合物を用い ることにより、感光体として要求され条件を十 分に角定し、鮮明な画像を財政するものである。

# 4. 図面の簡単な説明

第1回、第2回および第3回は本発明にかかわる対子写真感光体の序さ方向に拡大した所面図で

\* 1 E



### 等。A放弃的工工工程 (自化)

平成2年1月24日

昭和 58 年特許願第 69201 号 (特開昭 59-195658 号, 昭和 59 年 [1月 6日 発行 公開修許公報 59-1957 号掲載) につ

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

発行 公開修許公報 59-1951 号掲載)につ いては特許法第17条の2の規定による補正があっ たので下記のとおり掲載する。 6 ( 2 )

Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号.
G03G 5/06 C09B 23/00	313	5906-2H J-821?-4H

#0T# C 0 M4h

L. 事件の表示

机和68年特許額第69201号

2. 発明の名称

戏子写真用磁光体

特許疗長官 吉 四 文 殷 取

3、特定をする者

む件との関係 特許出題人

4.代租人

T 107 (電話585-8854)

住 所 東京都港区市级4丁目13番5号

**必成オフィスハイツ** 

氏名 (7899) 井理士 小 坎 秀 岳



- 5、補正命令の日付(自難)
- 6. 揺正の対象

明和存益びに陸面

7. 超正の内容

別紙のとおり



### 明 知 夥

# 1. 逸明の名称

我子写真用感光体

### 2. 特許期収の範囲

1. 導電性支持体上に<u>取荷発生物質と電荷換速 物質とを含有する感光層を設けてなる電子写 四端光体において、前記電荷販送物質として</u> 下記一級式(1) で表されるスチルベン化合 物の少なくとも1つを育効成分として含有す る感光層を有することを特徴とする電子写具 用感光体。

(式中 X はハロゲン駅子、 A は水産、ハロゲン、アルキルもしくはアルコキシ茲、 R I はアルキル茲、 **B 没もしくは 深**質技のアラルキル基、 R 2 はアルキル茲、 B 2 はアルキル茲、 B 4 しくは 無関 後のアリール おを示す。)

### 3. 発明の詳細な説明

## 技频分野

本苑明は昭子写真用感光体に関し、誰もくは 歴光極中に特定のスチルベン化合物を含有させ た電子写真用感光体に関する。

### 從來技術

このような電子写真欲において感光体に要求 される基本的な特性としては、(1) 暗所で通当